

②公開特許公報(A) 平3-2864

③Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	④公開 平成3年(1991)1月9日
G 03 C 1/685		8910-2H	
1/76	3 5 1	8910-2H	
C 08 L 101/00	L S Y	6779-4J	
C 09 K 9/00	C	8930-4H	
G 02 B 1/04		7102-2H	

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑤発明の名称 フォトクロミック性を有する物品

⑥特 願 平1-137656

⑦出 願 平1(1989)5月31日

⑧発 明 者 下 山 直 樹 滋賀県大津市国山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内⑧発 明 者 大 橋 和 則 滋賀県大津市国山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内⑧発 明 者 谷 口 孝 滋賀県大津市国山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内

⑧出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

フォトクロミック性を有する物品

2. 特許請求の範囲

(1) 主鎖および／または側鎖に芳香環を有する樹脂を主成分としてなり、かつ、1.55以上の屈折率を有する基体上に、下記A、Bがこの順序に積層されていることを特徴とするフォトクロミック性を有する物品。

A. アクリルポリオールと多官能有機イソシアネート化合物とを反応してなる有機高分子を主成分とする被膜。

(ただしアクリルポリオールは、OH価が10以上、200以下、またNCO/OH比は、0.6以上である。)

B. フォトクロミック化合物を含有する有機高分子を主成分としてなる被膜。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、耐久性に優れたフォトクロミック性

を有する物品に関し、特に、光学用レンズに通ずる。

[従来技術]

従来、芳香環を有する樹脂からなり、高い屈折率を有する基体上に、コーティング膜を被覆する方法は、すでにいくつか提案されている。例えば、特開昭59-11104号公報においては、高屈折率基体表面にポリオルガノシラン系ハードコート膜を施す方法が開示されている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、かかる従来技術においては、基体に対する密着性が不十分で、スチールウールなどの硬い物質で摩擦されると、傷が深く、太く発生し、使用上において大きな欠点となる。さらにまた、フォトクロミック性を有する点についても、何ら検討されていないという状態にあった。

本発明は、かかる従来技術の欠点を解消しようとするものであり、フォトクロミック性を有し、かつ、耐久性に優れたフォトクロミック性を有する物品を提供することを目的とする。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記目的を達成するために下記の構成を有する。

「主鎖および／または側鎖に芳香環を有する樹脂を主成分としてなり、かつ、1.55以上の屈折率を有する基体上に、下記A、Bがこの順序に積層されていることを特徴とするフォトクロミック性を有する物品。

A. アクリルポリオールと多官能有機イソシアネート化合物とを反応してなる有機高分子を主成分とする被膜。

(ただしアクリルポリオールは、OH価が10以上、200以下、またNCO/OH比は、0.6以上である。)

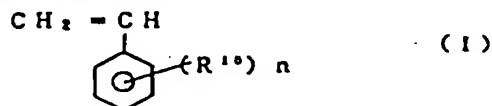
B. フォトクロミック化合物を含有する有機高分子を主成分としてなる被膜。」

本発明における主鎖および／または側鎖に芳香環を有する樹脂とは、主鎖および／または側鎖に芳香環を有する樹脂であり、その樹脂を主成分として用いることにより、基体の屈折率が1.55

物の重合体、ビスフェニル骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類またはジ(メタ)アクリル酸エステル類の重合体、ベンジルアルコールまたは各種置換ベンジルアルコール類の(メタ)アクリル酸エステル類の重合体、ジビニルベンゼンまたは各種置換ジビニルベンゼン類の重合体、さらにはビスフェノールA型のエポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂などがその具体例として挙げられる。またこれらの芳香環を有するモノマーと共重合可能な芳香族環を有しないモノマーとの共重合体樹脂であっても、基体の屈折率を1.55以上にするものであれば何等問題はない。

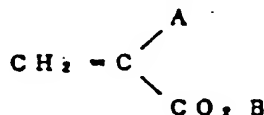
本発明は、前記の基体上にまず第1層目としてアクリルポリオールと多官能有機イソシアネート化合物とを反応してなる有機高分子を主成分とするA被膜を設けるものである。本発明においては、前記の基体として、耐熱密着性などの劣化が激しいフッ素を除くハロゲン原子、例えば塩素、臭素、ヨウ素などを含有する樹脂を用いた場合に、この第1層を適用することによる効果が、特に顕著に

以上となるものであれば、どのような樹脂であってもよく、例えば下記一般式(1)で示されるステレン誘導体の重合体



(ここでR¹⁰はフッ素を除くハロゲン基、メチル基、エチル基、メトキシ基、アミノ基、ニトロ基、フェニル基、フェノキシ基を表し、nは0~5の整数であり、n≧2の時、R¹⁰は同種であっても、異種であってもよい)、フェノールまたは各種置換フェノール、あるいはそれらのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物の(メタ)アクリル酸エステル類の重合体、ビスフェノールまたは置換ビスフェノールあるいはそれらのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物の(メタ)アクリル酸エステル類の重合体、さらには水酸基を有するモノ(メタ)アクリル酸エステル類と各種のイソシアネート化合物との付加反応

得られる。A被膜に含まれるアクリルポリオールとは、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタアクリレート、グリセロールモノメタクリレートなどの水酸基を有する(メタ)アクリレート類と他の不飽和化合物との共重合体である。ここで他の共重合可能な不飽和モノマーとしては次の一般式で示される各種のアルキル(メタ)アクリレート類がある。



(ここでAは水素またはメチル基、Bは炭素数1~12の炭化水素基である)

かかる化合物の具体的な例としてはメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリ

レート、エチルメタクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類などが挙げられる。とくに耐熱水性などの耐久性向上の目的にはホモポリマーにおけるガラス転移温度(T_g)が 375°C 以下のモノマー使用が好ましい。

さらにはアクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸などの不飽和基を有する有機カルボン酸類、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-ヒドロキシエチルメタクリロイルホスフェート、さらにはスチレン、クロルスチレン、エチルスチレンなどの芳香族置換基を有するビニル化合物類などが挙げられる。

前記アクリルポリオールにおいてOH基を有する(メタ)アクリレートは1種ばかりでなく、2種以上を使用することも可能である。またOH基を有するモノマーとの共重合成分であるモノマーについては1種のみならず2種以上を使用することも可能である。さらには上記モノマー中で特に

アクリル酸あるいはメタアクリル酸などの酸成分を共重合成分として使用することが、アクリルポリオール中のOH基とイソシアネート基との反応に有効であり、その共重合量は好ましくはアクリルポリオール中、0.1~5重量部、さらに好ましくは0.2~3重量部である。

アクリルポリオールの製造に関しては公知の方法で可能であり、通常はアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、あるいはベンゾイルパーオキサイドなどのパーオキサイド化合物などを重合開始剤として製造される。また重合方法としてはトルエン、キシレン、酢酸ブチル、酢酸エチルなどの溶剤中にモノマーと開始剤を滴下していく滴下溶液重合法が好ましく用いられる。さらにはモノマーと開始剤からなる溶液をアンブルあるいは注型板の間にはさんで加熱重合させるキャスト重合法によって得た後、適当な溶剤に溶解させて使用することも十分に可能である。

本発明アクリルポリオールの分子量はとくに限定されるものではないが液状組成物調製の容易さ、

塗料の安定性、コーティング時の塗れ性、加熱硬化後の未反応残存量などの観点から平均分子量が2000~100万、さらに好ましくは3000~10万のものが使用される。

また本発明アクリルポリオール中に含まれるOH価は10以上、200以下であることが必要であり、好ましくは20以上、100以下である。すなわち、OH価が10未満になると、架橋が充分に進行せず、耐溶剤性、密着性に問題が生ずる。また、200以上になると耐水性、耐候性などに問題がある。

ここでアクリルポリオールのOH価とは以下に定義されるものである。

試料1gに下記のアセチル化試薬5mlを加え、95~100℃で1時間加熱する。その後、水1mlを加えてよく振り動かす。さらに10分間加熱し、放冷後エチルアルコール5mlで洗浄する。その後、放冷後フェノールフタレイン溶液を指示薬としてN/2水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定する。このときに要する水酸化カリウム

のmg数をOH価という。また、アセチル化試薬とは、無水酢酸25gをメスフラスコ100mlにいれ、ピリジンを加えて全量を100mlにし充分振り混ぜた溶液をいう。

A被膜に含まれるもう一方の成分である多官能有機イソシアネート化合物とは一つの分子内にイソシアネート基を2個以上有する化合物であり、前記アクリルポリオールと反応することにより、各種基材との強固な密着性を有するA被膜を形成する。

かかる多官能有機イソシアネートとしては特にこれに限定されるものではないが、好ましくは、NCO%が2%~77%である一分子中に2個以上のイソシアネート基を有する有機化合物が好ましく使用される。ここでNCO%とは下式で表されるNCO含量のことである。

$$\text{NCO}\% = \frac{42 \times (\text{NCO官能基数})}{\text{分子量}} \times 100$$

ただし、式中の、NCO官能基数とは、1分子

中に含まれるNCO基の数を意味する。

多官能有機イソシアネートの具体的な例としては以下のものが挙げられる。

ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、キシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネートがあり、また3官能以上の多官能イソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット結合体、あるいはイソシアヌレート結合体、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの反応アダクト体、2-イソシアネートエチル-2, 6-ジイソシアネートヘキサノエート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネートとトリメチ

ロールプロパンとの反応アダクト体、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの反応アダクト体、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンとトリメチロールプロパンとの反応アダクト体がある。

上記イソシアネート化合物の中で、特に好ましいものとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット化反応生成物、水添キシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。

本発明のアクリルポリオールと2官能性以上のイソシアネート基を有する化合物とを反応してなる有機高分子、すなわち、アクリルウレタンポリマーを主成分としてなるA被膜において、アクリルポリオール中に含まれるOH基とイソシアネート基を有する化合物中に含まれるNCOの比(NCO/OH比)が、0.6以上であることが必要であり、さらに好ましくは0.8~2.0で用いられる。すなわち、0.6未満である場合、架橋が不十分となり、その結果、耐水性、耐薬品性、耐汗

性、耐候性などに問題が生じる。さらにはA被膜層上に塗布されるフォトクロミック化合物を含有する有機高分子組成物の塗布時に白化等の問題が発生する。

一方、NCO/OH比はいくら大きくなっても性能上の問題はないが、安全衛生上の観点から2.0以下が好ましい。本発明で使用されるA被膜の液状組成物は通常、有機溶媒に溶解させて使用される。溶剤の種類はとくに限定されないが、可使用時間、さらには硬化、乾燥の容易さから沸点が180℃以下の非プロトン性溶媒が好ましく使用される。しかし、塗布作業性などの観点からより沸点の高い溶媒の併用などの可能なことは言うまでもない。溶媒としては好ましく使用される具体的な例としては、ベンゼン、クロルベンゼン、トルエン、キシレン、などの芳香族(ハロゲン化)炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、チトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類、

ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチルエーテルなどの脂肪族エーテル類、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテル、シクロヘキサンなどの炭化水素、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、四塩化炭素などが挙げられる。これらの溶媒は1種のみならず2種以上混合して使用することも可能である。

本発明A被膜の液状組成物中には、硬化促進、あるいは低温硬化を目的として各種の3級アミン化合物や4級アンモニウム塩さらにはジブチルスズジラウレートなどの硬化触媒を添加することも可能である。

本発明A被膜の液状組成物中の固形分、あるいはA被膜の膜厚は本発明の目的を達成するものであればいくらでもよいが、A被膜の平滑性、密着強度の保持、耐水性、耐候性、表面硬度などの点から0.01ミクロン~20ミクロンの間で好ましく適用される。

樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン樹脂、セルロース類、たとえば酢酸セルロース、セルロースアセチートブチレート、セルロースアセチートプロピオネート、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなど、さらにはポリビニルアルコール、尿素樹脂、ナイロン樹脂などが挙げられる。また、これらの樹脂はそれぞれ2種以上を併用することもでき、各種硬化剤、架橋剤などを添加して三次元架橋させることも可能である。とくに、水酸基、カルボキシ基を側鎖に有するアクリル樹脂をメラミン樹脂で架橋させたマトリックス、さらにはアミノ基などを有するアクリル樹脂をエポキシ樹脂で架橋させたマトリックスなどを有機高分子として使用したものは、フォトクロミック化合物の耐繰り返し性、発色速度などの点からとくに好ましい。

本発明における重合性官能基を導入したフォトクロミック化合物と、他のモノマーとを共重合す

ることによりポリマーとする方法としては、ラジカル開始剤によるラジカル重合が好ましく適用され、用いられるモノマーとしては、

I) カルボキシル基含有単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸など；

II) ヒドロキシル基含有単量体、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、アリルアルコール、メタアリルアルコールなど；

III) 含窒素アルキルアクリレートもしくはメタクリレート、例えばジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなど；

IV) 重合性アミド、例えばアクリルアミド、メタクリルアミドなど；

V) 重合性ニトリル、例えばアクリロニトリル、

メタクリルニトリルなど；

VI) アルキルアクリレートもしくはメタクリレート、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなど；

VII) 重合性芳香族化合物、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、i-ブチルスチレンなど；

VIII) α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、など；

IX) ビニル化合物、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど；

X) ジエン化合物、例えばブタジエン、イソプレンなど；

II) イオン性基含有モノマー、例えばスチレンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(3-スルホプロピル)-メタクリル酸カリウム、N-(3-スルホプロピル)-N-メタクリロキシエチル-N、

N-ジメチルアンモニウムベタインなどが例示される。

開始剤としては有機アゾ化合物、過硫酸塩過酸化水素および無機水溶性開始剤と重亜硫酸塩、第1鉄塩、アスコルビン酸などの還元剤との組み合わせで得られるレドックス系開始剤があげられる。

これらのラジカル重合は、一般的な溶液重合で行われ用いられる有機溶媒としては、通常の溶液重合で一般に用いられている酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、エチルセロソルブ等のアルキレングリコールアルキルエーテル系溶剤、トルエン等の芳香族系溶剤、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶剤が例示される。

また、本発明におけるB被膜の膜厚は光照射後の発色濃度、さらには膜厚による発色濃度むら発生防止などの点から1 μ m以上、好ましくは2 μ m以上であることが望ましい。また、塗布のしや

すき、均一性などの点から100 μ m以下、好ましくは50 μ m以下が望ましい。

B被膜中に含まれる一般式(II)で表されるフォトクロミック化合物の量は要求性鋭、とくに発色濃度との関係から決定されるべきであるが、サングラス用レンズ、矯正用レンズなどに代表される光学レンズ用としては0.1~20重量パーセントが好ましい。さらに好ましくは0.5~15重量パーセントである。0.1重量パーセントに満たない場合には常温付近での発色濃度に乏しい。また20重量パーセントを越えると溶解性の関係からマトリックス樹脂に対して溶剤量を増やす必要が生じ、十分な被覆膜厚を得ることが困難となる。

本発明におけるB被膜をA被膜上に被覆する方法としては、前記のマトリックス樹脂およびフォトクロミック化合物の混合溶液あるいは、共重合ポリマからなるコーティング組成物を浸漬法、スプレー法、バーコート法、流し塗り法、カーテンフロー法や回転塗布法等によって塗布する方法、

着性向上、B被膜を被覆する際のA被膜との密着性向上を目的に各々の界面を前処理することが可能であり、特に耐候密着性を顕著に発現させるために活性化ガス処理が有効である。

かかる活性化ガス処理とは、常圧もしくは減圧下において、生成するイオン、電子あるいは、励起された気体による処理である。これらの活性化ガスを生成させる方法としては、例えば、コロナ放電、減圧下での直流、低周波、高周波、あるいはマイクロ波による高電圧放電などによるものである。特に減圧下で高周波放電によって得られる低温プラズマによる処理が再現性、生産性などの観点から、好ましく使用される。ここで使用されるガスは、特に限定されるものではないが、具体例としては酸素、窒素、水素、炭酸ガス、二酸化硫黄、ヘリウム、ネオン、アルゴン、フロン、水蒸気、アンモニア、一酸化炭素、塩素、一酸化窒素、二酸化窒素等が挙げられる。これらは、一種のみならず、二種以上混合しても使用可能である。

さらにはあらかじめマトリックス樹脂を基板上に塗布したのち、フォトクロミック化合物を染色手段などを用いてマトリックス樹脂中に含有せしめる方法など種々の方法が適用可能である。

コーティング組成物として適用する際に使用される溶剤としては、各種の有機溶剤が使用可能であり、具体的には各種アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、芳香族(ハロゲン化)炭化水素類、脂肪族(ハロゲン化)炭化水素類、セロソルブ類、各種ホルムアミド類、スルホキシド類などマトリックス樹脂とフォトクロミック化合物の両者を溶解させるものであれば特に限定されるものではない。

さらに、透光性能の長寿命化、耐摩耗性の向上などの点からB被膜上に熱硬化性樹脂を被覆することも有効な手段であり、さらには、繰返し特性の向上、表面反射の防止などの観点からガスバリアー性の無機酸化物被膜を被覆することも可能である。

本発明では、A被膜を被覆する際の基体との密

前記の中で好ましいガスとしては、酸素が挙げられ、空気などの自然界に存在するものであっても良い。とくに好ましくは、純粋な酸素ガスが密着性向上に有効である。さらには、同様の目的で前記使用に際しては、理基体の温度を上げることにも可能である。

以上のようにして形成されたA被膜、B被膜を有して成るフォトクロミック性を有する物品は十分なフォトクロミック性を有し、かつ透光寿命に優れ、更に耐候密着性に優れていることから矯正用レンズ、サングラス用レンズなどに好ましく使用される。

[実施例]

以下に実施例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

(1) A被膜の作成

(イ) 液状組成物の調製

スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸からなる4元共

重合体(OH価:50)のキシレン/酢酸ブチル(50/50重量比)の50%溶液とヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット結合体(NCO含有%:16.5%)をそれぞれNCO/OH=1.22/1.0の割合で添加し、メチルイソブチルケトン/酢酸エチル(50/50重量比)溶液で固形分を10%になるように希釈して液状組成物を得た。

(ロ) 塗布および乾燥

前記(イ)で得た液状組成物をテトラブロムビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加体に1モルのアクリル酸をエステル化により結合させた水酸基含有化合物1モルに対し、ヘキサメチレンジイソシアネートを0.9モル付加させて多官能アクリレートモノマーを含むモノマー70部とスチレン30部をイソプロピルパーオキサイドを重合開始剤としてキャスト重合し、さらに酸素プラズマで表面処理した基材に浸漬法(引き上げ速度10cm/min)に塗布した。塗布した基板は93℃で1時間加熱硬化させた。

結果を表1に示す。

(イ) 外観

目視により、異状の有無を判定した。

(ロ) 密着性試験

試験方法として被膜面に1mm角の基体に連するゴバン目を被膜の上から鋼ナイフで100個入れて、セロハン粘着テープ(商品名“セロテープ”ニチバン社製)を強く貼りつけ、90度方向に急速に剥がし、被膜剥離の有無を調べた。

(ハ) フォトクロミック性能

南面45度で2週間屋外暴露し、その後ケミカルランプを励起光源として光照射して発色させ、発色状態および消色速度を肉眼にて観察した。

判定は、次のように行った。

○—未処理品と比べて変化が認められない。

△—未処理品と比べて変化が認められる。

×—光照射しても全く発色しない。

(ニ) 耐候密着性

南面45度で2週間屋外暴露し、(ロ)と同様の試験を行なった。

② B被膜の作成

(イ) コーティング用組成物の作成

メチルメタクリレート/ブチルメタクリレート/ブチルアクリレート/アクリル酸/ヒドロキシエチルメタクリレートからなる共重合体のトルエンの50重量%溶液300gをさらにジメチルホルムアミドで25重量%に希釈し、メラミン樹脂15g、フォトクロミック化合物として1-(3-メチルベンジル)-3,3-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3'-[3H]ナフト[2,1-b](1,4)-オキサジン]10.5gを添加してコーティング用組成物とした。

(ロ) 塗布および乾燥

前記(イ)で得られたコーティング用組成物を前項(1)によって得られたA被膜を有する基体に引き上げ速度20cm/minの条件で浸漬法で塗布し、次いで、82℃で、12minの予備硬化を行い、更に100℃で、4hrの乾燥を行った。

③ 得られたフォトクロミック性を有する物品の性能を以下に示す方法で試験した。

比較例1

A被膜を設けない以外は、すべて実施例1と同様に行った。試験結果は、表1に示す。

表 1

例No	外観	密着性	フォトクロミック性	耐候密着性
実施例1	良好	良好	○	良好
比較例1	良好	良好	○	不良

【発明の効果】

本発明によって得られるフォトクロミック性を有する物品には、次のような効果がある。

1. 耐候密着性に優れている。

2. 発消色、繰り返し性に優れたフォトクロミック性を有する。

特許出願人 東レ株式会社

560-1996

Japanese Kokai Patent Application Hei 3[1991]-2864

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation
Company, Custom Division, P.O. Box 4828, Austin, TX, 78765 USA

Code: 102-46733

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 3[1991]-2864

Int. Cl.⁵: G 03 C 1/685
1/76
//C 08 L 101/00
C 09 K 9/00
G 02 B 1/04

Sequence Nos. for Office Use: 8910-2H
8910-2H
6779-4J
8930-4H
7102-2H

Application No.: Hei 1[1989]-137656

Application Date: May 31, 1989

Publication Date: January 9, 1991

No. of Claims: 1 (Total of 8 pages)

Examination Request: Not requested

PRODUCT WITH PHOTOCHROMIC PROPERTIES

Inventors: Naoki Shimoyama
Shiga Works Toray
Industries, Inc.
1-1-1 Sonoyama
Otsu-shi, Shiga-ken

Kazunori Ohashi
Shiga Works Toray
Industries, Inc.

1-1-1 Sonoyama
Otsu-shi, Shiga-ken

Takashi Taniguchi
Shiga Works Toray
Industries, Inc.
1-1-1 Sonoyama
Otsu-shi, Shiga-ken

Applicant:

Toray Industries, Inc.
2-2-1 Muro-machi,
Nihonbashi Chuo-ku, Tokyo

Claim

Product with photochromic properties, characterized by laminating A and B shown below in that order on a substrate from mainly a resin having an aromatic group in the main chain and/or pendent chain, having a refractive index above 1.55:

A: a coating consisting of mainly an organic polymer formed by reacting an acrylic polyol and polyfunctional isocyanate (with the acrylic polyol having an OH value above 10, but below 200, with the NCO/OH ratio being above 0.6)

B: a coating consisting of mainly an organic polymer having photochromic properties.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

The present invention concerns durable products having photochromic properties, especially suitable for optical lenses.

Prior Art

Conventionally, there have been some proposals for applying coatings on highly refractive substrates from aromatic-ring-containing resins, e.g., Japanese Kokai Patent Application

No. Sho 59[1984]-78304, disclosing the application of a polyorganosiloxane-based hard coat on a highly refractive substrate surface.

Problems to be solved by the invention

However, in such conventional technology, adhesion to the substrate is not sufficient and the coatings are easily damaged by abrasion by a hard material such as steel wool, which is a problem in actual applications. Also, currently, not many investigations are being carried out on the photochromic properties.

The present invention is to overcome such drawbacks of the conventional properties and to provide durable photochromic products.

Means for solving the problem

For achieving such objectives, the present invention concerns:

A product with photochromic properties, characterized by laminating A and B shown below in that order on a substrate made

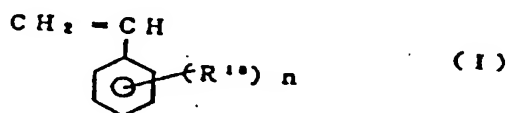
mainly from a resin having an aromatic group in the main chain and/or pendent chain, with a refractive index above 1.55:

A: a coating of mainly an organic polymer formed by reacting an acrylic polyol and polyfunctional isocyanate.

(The acrylic polyol has an OH value above 10, but below 200, with the NCO/OH ratio being above 0.6)

B: a coating of mainly an organic polymer having photochromic properties.

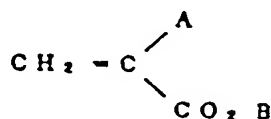
In the present invention, the resins having aromatic rings in the main chain or pendent chain can be chosen from resins having aromatic rings in the main chain and/or pendent chain and providing the substrate with a refractive index above 1.55, e.g., styrene derivative polymers exhibited by general formula (I) shown below:



(In the formula, R^{10} represents a halogen other than fluorine, a methyl group, ethyl group, methoxy group, amino group, nitro group, phenyl group, or phenoxy group; n is an integer of 0-5; when $n \geq 2$, R^{10} may be the same or different), a phenol or various substituted phenols or their ethylene oxide or propylene oxide adduct (meth)acrylic acid ester polymers, bisphenol or substituted bisphenol or their ethylene oxide or propylene oxide adduct (meth)acrylic acid ester polymers, polymers of adducts of various isocyanates with hydroxy-group-containing (meth)acrylic acid esters, biphenyl-group-containing (meth)acrylic acid ester

or di(meth)acrylic acid ester polymers, benzyl alcohol or various substituted benzyl alcohol (meth)acrylic acid ester polymers, divinylbenzene or various substituted divinylbenzene polymers, bisphenol A epoxy resins, bisphenol F epoxy resins, etc. Even copolymers of the aromatic-ring-containing monomers with monomers free of aromatic rings may also be used if they provide a substrate refractive index above 1.55.

In the present invention, the first layer applied on the substrate is the coating A based mainly on the organic polymers formed from acrylic polyols and polyfunctional isocyanates. In the present invention, the effects of the first layer is especially pronounced in the case of resins containing halogen atoms other than fluorine and undergoing severe weather damage, such as chlorine, bromine, and iodine. The acrylic polyols that can be used in coating A include copolymers of hydroxy-group-containing (meth)acrylates such as hydroxyethyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate, polyethylene glycol monomethacrylate, polypropylene glycol monomethacrylate, glycerol monomethacrylate, etc., with other unsaturated compounds. Here, the copolymerizable unsaturated monomers are various alkyl (meth)acrylates represented by the general formula below:



(Here, A represents hydrogen or a methyl group; B represents a hydrocarbon group of 1-12 carbon atoms).

Specific examples of such compounds include alkyl (meth)acrylates such as methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, isobutyl acrylate, isobutyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, etc. Especially for improved durability such as water resistance, monomers forming homopolymers with a glass transition temperature (T_g) below 375 K are preferred.

Examples also contain unsaturated-group-containing organic carboxylic acids such as acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, etc., 2-hydroxyethylacryloyl phosphate, 2-hydroxyethylmethacryloyl phosphate, as well as aromatic-substituent-containing vinyl compounds such as styrene, chlorostyrene, ethylstyrene, etc.

In such acrylic polyols, the OH group-containing (meth)acrylates may be used alone or as mixtures of two or more thereof. The OH group-containing monomers may be used alone or with two or more comonomers. Especially, using the an acid such as acrylic acid or methacrylic acid as a comonomer is effective for reacting the isocyanate group with the OH group in the acrylic polyols. In the acrylic polyols, the preferred copolymerization amount is 0.1-5 parts by weight, preferably 0.2-3 parts by weight.

Known methods may be used for producing such acrylic polyols. Usually, they are made using azo compounds such as azobisisobutyronitrile, etc., or peroxide compounds such as benzoyl peroxide. The polymerization may be carried out by solution polymerization with dropwise addition of the monomer and initiator into solvents such as toluene, xylene, butyl acetate,

ethyl acetate, etc. The polymers may be prepared by cast polymerization by heating the monomer and initiator solution in an ampule or in a cell and used after dissolving in a solvent.

While not restricted, for the ease of solution, coating-material stability, coatability, residual monomer, etc., the acrylic polyol should have an average molecular weight of 2,000-1,000,000, preferably 3,000-100,000.

The acrylic polyols of the present invention should have an OH value above 10 but below 200, preferably above 20 but below 100. With the OH value below 10, crosslinking is not sufficient, and there are with problems of poor solvent resistance and adhesion. On the other hand, above 200, water resistance and weather resistance may become problems.

The OH value of the acrylic polyols is defined below.

To 1 g of a specimen, 5 mL of an acetylation agent are added; the mixture is then heated at [to] 95-100°C for 1 h, shaken well with 1 mL of water, heated for 10 min, cooled, washed with 5 mL of ethyl alcohol, and titrated with a 2N potassium hydroxide solution in ethyl alcohol using phenolphthalein as the indicator. The number of mg needed this time is given as the OH value. The acetylation agent is prepared by adding 25 g of acetic anhydride in a 100-mL measuring flask and shaking with pyridine to an overall volume of 100 mL.

The other component included in coating A is a polyfunctional organic isocyanate having two or more isocyanate groups in one molecule and reacts with the above acrylic polyols, forming coating A with excellent adhesion on various substrates.

While not restricted, the polyfunctional organic isocyanates should be organic compounds having two or more isocyanate groups with an NCO% of 2-77%. Here, the NCO% is the NCO content obtained by the formula below:

$$\text{NCO\%} = \left[\frac{42 \times (\text{number of NCO groups})}{\text{molecular weight}} \right] \times 100$$

Here, the number of NCO functional groups means the number of NCO groups in one molecule.

Specific examples of the polyfunctional organic isocyanates are given below.

Diisocyanates such as hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, dicyclohexylmethane diisocyanate, lysine diisocyanate methyl ester, xylylene diisocyanate, bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, tolylene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, hydrogenated xylylene diisocyanate, etc., as well as polyfunctional isocyanates of three or more functional groups, such as hexamethylene diisocyanate biuret compounds or isocyanurate compounds, hexamethylene diisocyanate-trimethylolpropane adducts, 2-isocyanatoethyl-2,6-diisocyanatohexanone, 1,6,11-undecane triisocyanate, isophorone diisocyanate-trimethylolpropane adducts, xylylene diisocyanate-trimethylolpropane adduct, and bis(isocyanatomethyl)cyclohexane-trimethylolpropane adduct, can be mentioned.

Of the above isocyanate compounds, hexamethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate biuret chemical reaction products, hydrogenated xylylene diisocyanate, etc., are especially preferable.

In the organic polymers formed by the reaction of the acrylic polyols and polyfunctional isocyanates of the present invention, namely, in the acrylic urethane polymer-based coating A, the ratio of the OH group in the acrylic polyol to the NCO group in the isocyanate compound (NCO/OH ratio) should be above 0.6, preferably 0.8-20. Below 0.6, crosslinking is not sufficient, along with poor water resistance, chemical resistance, perspiration resistance, weather resistance, etc., and also chalking upon application of the organic polymer compositions containing photochromic compounds.

On the other hand, a high NCO/OH ratio may not have any adverse effects on the performance, but it should be kept below 20 for hygienic safety. The liquid compositions for coating A used in the present invention are normally used dissolved in an organic solvent. There are no particular restrictions on the type of solvent while, in terms of pot life and ease of curing and drying, an aprotic solvent with a boiling point below 180°C is preferable. In terms of coating workability, high-boiling-point solvents may also be used. Specific examples of preferred solvents are aromatic (halogenated) hydrocarbons such as benzene, chlorobenzene, toluene, xylene, etc.; ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, etc.; esters such as ethyl formate, ethyl acetate, butyl acetate, etc.; cyclic ethers such as tetrahydrofuran, dioxane, etc.; aliphatic ethers such as diethylene glycol, dimethyl ether, ethyl ether, etc.; hydrocarbons such as hexane, heptane, petroleum ether, cyclohexane, etc.; halogenated hydrocarbons such as chloroform, dichloroethane, trichloroethane, trichloroethylene,

tetrachloroethane, etc.; acetonitrile, dimethylformamide, carbon tetrachloride, etc. They may be used alone or as mixtures thereof.

The liquid compositions for coating A may also contain, for curing acceleration, curing at low temperatures, etc., various tertiary amine compounds and quaternary ammonium compounds and dibutyltin dilaurate as curing catalysts.

With regard to solids content in the liquid compositions of coating A, the coating thickness should be in the range of achieving the objectives of the present invention, while it should be 0.01-20 μm , in terms of the smoothness, adhesive strength retention, water resistance, weather resistance, surface hardness, etc., of coating A.

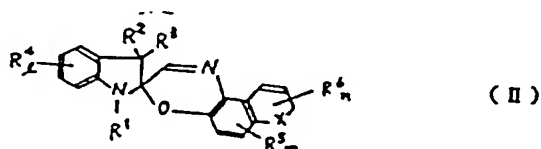
After being coated on various substrates, the liquid compositions of coating A are cured by heating and/or drying. The heating and drying conditions can be determined depending on the organic polymer compositions containing photochromic compounds, to be used with coating A, as well as their coating conditions. Preferred conditions include a temperature from room temperature to 150°C, with the reaction time being from 1-240 min. Considering dust adhesion, it should be 40°-120°C from 5-120 min. If coating A is not cured, during the application of organic polymer compositions containing photochromic compounds with coating A, coating A is eluted with poor adhesion and chalking.

In the present invention, the second layer applied as coating B on coating A mainly consists of organic polymers containing photochromic compounds. Such photochromic compounds are spirooxazines, spiropyrans, azo compounds, fulgide compounds,

triarylmethane compounds, salicylideneaniline compounds, dithizone mercury compounds, etc.

Among these, in terms of coloration-fading, repeated coloration-fading, light resistance, etc., spirooxazine compounds are preferred.

The spirooxazine compounds can be represented by general formula (II) below:



(In the formula, X represents C-R⁷ or nitrogen; R⁷ represents hydrogen, a C₁₋₈ alkyl group, alkoxy group, or a halogen; R¹ represents a C₁₋₆ alkyl group or a C₇₋₂₀ substituted or unsubstituted aralkyl group; R² and R³ independently represent hydrogen, a C₁₋₅ alkyl group, phenyl group, mono or di-substituted phenyl group, or benzyl group; R² and R³ may be bonded to form an alicyclic ring containing 6-8 carbon atoms (including a spiro carbon atom), norbornyl group, or adamantyl group; R⁴, R⁵, and R⁶ independently represent a C₁₋₅ alkyl group, alkoxy group, halogen, nitro group, cyano group, hydroxy group, C₁₋₅ haloalkyl group, alkoxycarbonyl group, or amino group; and l represents 0-4, m is 0-2, and n is 0-3.

Here, R^4 , R^5 , and R^6 independently are the same or different when l , m , and n are above 2.

The spirooxazine compounds represented by general formula (II) can be chosen from the usual spiro(indoline)oxazine:

compounds or spiro(indoline)pyridoxazine compounds (Japanese Kokai Patent No. Sho 45[1970]-28892; Japanese Kokai Patent Applications No. Sho 55[1980]-36284, Sho 60[1985]-53586, Sho 60[1985]-112880, and Sho 61[1986]-233079, and DEP [German Patent] 33,456,259).

Such photochromic compounds may be used alone or as mixtures thereof for broadening the absorption range, color mixing, improved durability, etc.

In terms of light resistance, spirooxazine compounds having hydrogen, a C_{1-6} alkyl group, or alkoxy group are preferred, while hydrogen, a methyl group, or methoxy group are more preferred.

Such photochromic compounds are used as a dispersion in the organic polymer matrix. A polymerizable functional group may be introduced into the photochromic compound and may be copolymerized with a monomer, such as an acrylic monomer. The polymerizable functional groups include an acrylic group, allyl group, vinyl group, etc., and the polymerizable functional-group-containing photochromic compounds are disclosed in, e.g., Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 63[1988]-93788, Sho 63[1988]-199279, Sho 63[1988]-250380.

Any organic polymers having good compatibility with the photochromic compounds may be used. Specific examples of organic polymers that can be used here are acrylic resins, polyurethane resins, epoxy resins, melamine resins, poly(vinyl acetate), polycarbonates, polystyrene resins, cellulose compounds such as cellulose acetate, cellulose acetate butyrate, cellulose acetate propionate, hydroxyethylcellulose, hydroxypropylcellulose, etc.,

as well as poly(vinyl alcohol), urea resins, nylon resins, etc. These resins may be used alone or as mixtures thereof and may be subjected to tridimensional crosslinking by various hardeners, crosslinking agents, etc. In particular hydroxy- and carboxyl-group-containing acrylic resins crosslinked by melamine resins, and amino-group-containing acrylic resins crosslinked by epoxy resins are matrices suitable for organic polymers, in terms of repeated fading and coloration.

In the present invention, the polymerizable functional-group-introduced photochromic compounds may be copolymerized with other monomers by radical polymerization using a radical initiator. The monomer used may be:

I) A carboxy-group-containing monomer, e.g., acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, etc.:

II) A hydroxy-group-containing monomer, e.g., 2-hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, hydroxybutyl acrylate, hydroxybutyl methacrylate, allyl alcohol, methallyl alcohol, etc.:

III) A nitrogen-containing acrylate or methacrylate, e.g., dimethylaminoethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, etc.

IV) A polymerizable amide, e.g., acrylamide, methacrylamide, etc.

V) A polymerizable nitrile, e.g., acrylonitrile, methacrylonitrile, etc.:

VI) A alkyl acrylates and alkyl methacrylate, e.g., methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, etc.:

VII) A polymerizable aromatic compound, e.g., styrene, α -methylstyrene, vinyltoluene, t-butylstyrene, etc.:

VIII) A α -Olefin, e.g., ethylene, propylene, etc.:

IX) A vinyl compound, e.g., vinyl acetate, vinyl propionate, etc.

X) A diene compounds, e.g., butadiene, isoprene, etc.

XI) An ionic group-containing monomer, e.g., sodium styrenesulfonate, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, potassium (3-sulfopropyl)methacrylate, N-(3-sulfopropyl)-N-methacryloyloxyethyl-N,N-dimethylammoniumbetaine, etc.

The initiators may be organic azo compounds, persulfates, perchlorates, water-soluble inorganic initiators in combination with reducing agents such as bisulfites, ferrous salts, ascorbic acid, etc., and so-called redox initiators.

Such a radical polymerization is usually carried out by solution polymerization in organic solvents including esters such as ethyl acetate, butyl acetate, etc., alcohol solvents such as ethanol, isopropyl alcohol, etc.; ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, etc.; alkylene glycol alkyl ethers such as ethyl Cellosolve, etc.; aromatic solvents such as toluene, etc.; hydrocarbon solvents such as hexane, cyclohexane, etc.

In the present invention, the thickness of coating B should be above 1 μm , preferably 2 μm , for the prevention of uneven coloration and coloration density fluctuation. For the ease of

coating application and coating uniformity, it should be less than 100 μm , preferably less than 50 μm .

The content of the photochromic compounds represented by general formula (II) in coating B should be determined by the desired performance, especially the color density desired, while it should be 0.1-20 wt%, preferably 0.5-15 wt% in the case of sunglass lenses, corrective lenses, etc. Below 0.1 wt%, the color density near room temperature is poor, while above 20 wt%, an increased amount of solvent for the matrix resin may be required, and obtaining a substantial thickness is difficult.

In the present invention, application of coating B on coating A may be done by dipping, spraying, bar coating, flow coating, curtain coating, rotation coating, etc., using solutions of the matrix resins and photochromic compounds or copolymerized polymer coating compositions, or the matrix resin is coated first on the substrate, then the photochromic compound is applied by dyeing. Many other methods can be used.

The solvents used for the coating compositions may be chosen from various alcohols, ketones, ethers, esters, aromatic (halogenated) hydrocarbons, aliphatic (halogenated) hydrocarbons, Cellosolves, various formamides, sulfoxides, etc., which are capable of dissolving both the matrix resins and photochromic compounds.

It may be advantageous to apply a thermosetting resin coating on coating B for an extended life of the light-control performance, and abrasion resistance enhancement. A gas-barrier inorganic oxide coating may be applied for improved reproducibility and glare prevention.

In the present invention, the interfaces may be subjected to a pretreatment for improved adhesion between coating A and the substrate and between coatings A and B, etc., with an activated gas treatment being effective for improved weather resistance.

In the activated gas treatment, under ambient or reduced pressure, the treatment is conducted by ions, electrons, or activated gas. Such an activated gas treatment may be done by corona discharge, by direct-current under reduced pressure, low-frequency waves, high-frequency waves, microwave-induced high-voltage discharge. In particular, the treatment with low-temperature plasma obtained by high-frequency discharge in vacuum is preferred in terms of reproducibility, productivity, etc. While not restricted, the gases that can be used are, e.g., oxygen, nitrogen, hydrogen, carbon dioxide, sulfur dioxide, helium, neon, argon, Freon, steam, ammonia, carbon monoxide, chlorine, nitrogen monoxide, nitrogen dioxide, etc. They may be used alone or as mixtures thereof.

Among these, oxygen is especially preferred, and the oxygen present in air can be used. Pure oxygen provides enhanced adhesion. The substrate may be heated, depending on the type of applications.

The photochromic products thus obtained have coatings A and B, have sufficient photochromic properties, long service life, and good weather-resistant adhesion, and thus are suitable for corrective lenses, sunglass lenses, etc.

Application examples

Next, application examples are given. However, the present invention is not limited to such examples.

Application Example 1

(1) Preparation of coating A

(A) Preparation of liquid composition

A styrene/butyl acrylate/hydroxyethyl methacrylate/acrylic acid ternary copolymer (OH value 50) 50% solution in xylene/butyl acetate (50/50 wt ratio) and a hexamethylene diisocyanate biuret compound (NCO content: 16.5%) were added at an NCO/OH ratio of 1.22:1.0 and diluted with methyl isobutyl ketone/ethyl acetate (50/50 wt ratio) to obtain a liquid composition with a solids content of 10%.

(B) Coating and drying

One mole of a hydroxy-group-containing compound obtained by the esterification of 1 mol of acrylic acid with a tetrabromobisphenol A adduct with 2 mol of ethylene oxide was treated with 0.9 mol of hexamethylene diisocyanate. 70 parts of the resulting polyfunctional acrylate-monomer-containing substance and 30 parts of styrene were cast-polymerized in the presence of isopropyl peroxide used as the polymerization initiator, then surface-treated with oxygen plasma, immersion coated (lifted at a rate of 10 cm/min) with the above liquid composition from process A, and dried at 93°C for 1 h.

(2) Preparation of coating B

(A) Preparation of coating composition

A methyl methacrylate/butyl methacrylate/butyl acrylate/acrylic acid/hydroxyethyl methacrylate copolymer in a 50-wt% solution (300 g) in toluene was further diluted with dimethylformamide to a 25-wt% concentration and mixed with 15 g of a melamine resin and 10.5 g of 1-(3-methylbenzyl)-3,3-dimethylspiro[indolino-2,3'-[3H]naphtho[2,1-b](1,4)-oxazine] to obtain a coating composition.

(B) Coating and drying

The coating composition obtained in A above was coated by the immersion method (lift rate of 20 cm/min) on a substrate with coating A described in (1) above, and dried at 820C for 12 min, then at 100°C for 4 h.

(3) The photochromic products obtained were evaluated for performance by the methods given below.

The results are shown in Table I.

(A) Appearance

Visual observation of any obvious defects.

(B) Adhesion test

A knife was used to make 100 1-mm-square cuts on the test surface, adhered tightly with a Cellophane adhesive tape (Cellotape, product of the Nichiban Co.), and rapidly peeled in the 90° direction and observed for any delamination.

(C) Photochromic performance

Exposed to the outdoors for 2 weeks facing 45° south, followed by a chemical-lamp excited light source for coloration, then evaluated visually for coloration and fading rate.

The evaluation was made by the standards:

O: No change from nontreated product was recognizable

Δ: Some change from nontreated product.

X: No coloration by light irradiation

(D) Weather-resistant adhesion test

Exposed outdoors for 2 weeks facing 45° south and tested similarly as in (B) above.

Comparative Example 1

Application Example 1 was repeated without coating A. The test results are given in Table I.

Table I

① 例No	④ 外觀	⑤ 密着性	7+10+11 ⑥	⑦ 耐候密着性
② 実施例1	良好	良好	⑧ ○	⑨ 良好
③ 比較例1	良好	良好	○	⑩ 不良

Key 1 Example No.
2 Application Example
3 Comparative Example

- 4 Appearance
- 5 Adhesion
- 6 Photochromic property
- 7 Weather-resistant adhesion
- 8 Good
- 9 Not good

Effects of the invention

The photochromic products of the present invention have the following advantages:

1. Excellent weather-resistant adhesion
2. Excellent coloration, fading, and reproducibility of photochromic properties.